



TRANSLATION OF PARTICULARS OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT  
PUBLICATION (KOKAI) NO. 6-345518

Title of the Invention: Production of Raw Material Powder  
for Electric Ceramics

Publication Date: December 20, 1994

Patent Application Number: 5-135933 .

Filing Date: June 7, 1993

Applicant: Murata Mfg. Co. Ltd.

Please see the attached English abstract.

RECEIVED  
NOV 20 2002  
TC 1700 MAIL ROOM



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number **06345518 A**(43) Date of publication of application: **20.12.94**

(51) Int. Cl

**C04B 35/00****B01J 2/00****C01B 13/32****C01G 23/00****C04B 35/46**(21) Application number: **05135933**(22) Date of filing: **07.06.93**(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**(72) Inventor:  
**OKABE KAZUMI**  
**HAMACHI YUKIO**  
**KUZE SABURO****(54) PRODUCTION OF RAW MATERIAL POWDER FOR ELECTRONIC CERAMICS****(57) Abstract**

**PURPOSE:** To inexpensively and efficiently produce the raw material powder for electronic ceramics having favorably unified grain sizes larger than the grain sizes of seed particles, high surface activity and easy sinterability.

**CONSTITUTION:** A heated soln. (first soln.) dispersed with the seed particles of the composite perovskite compd. of a general formula  $ABO_3$ , a heated soln.

(second soln.) of a hydroxide of A, a heated soln. (third soln.) of a base and a soln. (fourth soln.) of an alkoxide or org. metal compd. of B are fed at specified molar ratios from respectively separate routes into a static stirring and mixing device without having moving parts. The respective solns. are subjected to contacting, stirring and mixing at the confluent point where the solns. are fed into the above-mentioned static stirring and mixing device, by which the powder of the composite perovskite compd. expressed by the general formula  $ABO_3$  is obt'd.

COPYRIGHT (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345518

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/00	A			
B 0 1 J 2/00	A			
C 0 1 B 13/32				
C 0 1 G 23/00	C			
C 0 4 B 35/46	N			

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-135933

(22)出願日 平成5年(1993)6月7日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 岡部 参省

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72)発明者 浜地 幸生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72)発明者 久世 三郎

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子セラミックス原料粉体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 電子セラミックス原料粉体の製造方法の提供。

【構成】 一般式 $ABO_3$ の複合ペロブスカイト化合物の種粒子を分散させた加温溶液(第一溶液)、Aの水酸化物の加温溶液(第二溶液)、塩基の加温溶液(第三溶液)、Bのアルコキシド又は有機金属化合物の溶液(第四溶液)を一定のモル比で可動部を持たない静止型攪拌混合装置に別々の経路から送り込み、前記各溶液を前記静止型攪拌混合装置に送り込んだ合流点で該溶液の接触と攪拌混合を行い、一般式 $ABO_3$ で示される複合ペロブスカイト化合物粉体を得ることを特徴とする電子セラミックス原料粉体の製造方法。

【効果】 種粒子より大きく極めて良く揃った粒径を有し、表面活性が高く易焼結性の電子セラミックス用原料粉体が安価かつ効率よく製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $ABO_3$ （式中、Aは2価のアルカリ土類金属からなる少なくとも1種類の金属元素、Bは4価の金属元素からなる少なくとも1種類の金属元素である。）で示される複合ペロブスカイト化合物の種粒子を分散させた加温溶液（第一溶液）、Aを構成するアルカリ土類金属の水酸化物の加温溶液（第二溶液）、塩基の加温溶液（第三溶液）、Bを構成する金属元素のアルコキシド又はBを構成する元素を含有する加水分解性有機金属化合物の溶液（第四溶液）を一定のモル比で可動部を持たない静止型攪拌混合装置に別々の経路から送り込み、前記の第一、第二、第三及び第四溶液を前記静止型攪拌混合装置に送り込んだ合流点でこれらの溶液の接触と攪拌混合を行い、一般式 $ABO_3$ （式中の各記号は前記と同意義を有する。）で示される複合ペロブスカイト化合物粉体を得ることを特徴とする電子セラミックス原料粉体の製造方法。

【請求項2】 Aが、バリウム、カルシウム、ストロンチウムおよびマグネシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属元素である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 Bが、チタン、ジルコニウムおよびスズよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属元素である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 第三溶液の塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム又は有機アミン類、又はこれらの混合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 静止型攪拌混合装置に送り込む溶液がモル比で、 $A:B:塩基=1:1:(1\sim4)$ である請求項1記載の方法。

【請求項6】 請求項1記載の第一、第二、第三及び第四溶液並びに半導体化に必要な金属元素を含むアルコキシドまたは加水分解性有機金属化合物の溶液（第五溶液）を別々に可動部を持たない静止型混合攪拌装置に送り込み、一次反応を行い複合ペロブスカイト化合物沈澱を生成させ、引き続き、温度係数を改良する金属元素を含むアルコキシド又は加水分解性有機金属化合物の溶液（第六溶液）と一次反応で生成した複合ペロブスカイト化合物沈澱スラリーを別々の経路から後段の静止型混合攪拌装置に送り込み二次反応を行うことを特徴とする電子セラミックス原料粉体の製造方法。

【請求項7】 半導体化に必要な金属元素が、ニオブ、タンタル、ビスマス、アンチモン、イットリウム、トリウム、タングステン、ランタン及びセリウムから選ばれる少なくとも1種類の金属元素である請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 温度係数を改良する金属元素が、マンガン、鉄、銅及びクロムから選ばれる少なくとも1種類の金属元素である請求項7記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子セラミックス原料粉体の製造方法に関する。さらに詳しくは、粒子径が極めて良く揃い、いわゆる単分散に近く、表面活性が高く、易焼結性である電子セラミックス原料粉体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】湿式合成法により電子セラミックス原料用粉体を得る方法として、本発明者らは、例えば特開昭59-128263に記載した内容のものを提案した。このセラミック原料粉体の製造方法は次のような第一から第三の工程からなる。つまり、第一の工程では、第一の槽において、構成元素として少なくともバリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム等の1種類以上を含む硝酸塩あるいは塩化物の水溶液に炭酸ガス又は炭酸ソーダ、炭酸アンモニウム等の可溶性炭酸塩水溶液を加えてpHを7～10にして炭酸塩を沈澱させ、第二の槽において、構成元素として少なくともチタン、ジルコニウム、スズ、鉛の1種類を含む硝酸塩又は塩化物の水溶液に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の苛性アルカリを加えてpHを7～10にし、水酸化物として沈澱させる。第二の工程では、第一の工程で得られた各沈澱を含むスラリーを混合し、濾過した後、水洗、乾燥させる。第三の工程では、得られた混合沈澱粉体を仮焼、粉碎する。この他に、特開昭59-195574、特開昭59-195576等において湿式合成法によるセラミック原料粉体の製造方法を提案している。上記のいずれの方法も、例えばバリウムについては、バリウムの塩化物の溶液に炭酸ソーダ等の沈澱剤を含む溶液を加えてpHを7～10に調整して炭酸塩として沈澱する工程を含んだものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記公知方法の工程において、セラミックス材料の構成成分を含む溶液に沈澱剤を接触させる際、沈澱剤の溶液の容積がセラミックス材料の構成成分を含む溶液の全容積に対して占める割合は非常に少ない。従って、沈澱剤を含む溶液と接触した場合、セラミック材料の構成成分を含む溶液の該接触部分のpHが非常に高くなり、接触しない部分のpHはそのままの値を示した状態となっており、局部的にpH値が大きく相違することになる。又、沈澱剤を含む溶液をセラミックス材料となる構成成分元素を含む溶液中へ添加して行くに従い、反応槽内のpHは徐々に変化していくことになる。それ故に、反応の段階では時系列的に各生成物、つまり、前駆体－中間生成物－セラミックス化合物が順に生成されて行くが、初期の段階で生成された生成物と後の段階で生成された生成物との粉体特性が異なる点で好ましくない。更に、各生成物の中には、その化学種自身が安定に存在するpHの範囲をはずれると再溶

解する、あるいは構成比率の異なる化学種が生成されるものがある。このように、沈澱剤を含む溶液をセラミックス構成成分元素を含む溶液に添加する段階で、相互に接触する部分のpHと溶液全体のpHが大巾に違ってくるため、一旦生成された生成物の攪拌による反応溶液全体への分散による沈澱濃度低下、あるいは沈澱界面のpHの低下による再溶解による粒子の成長が生じ、生成段階の時間的経過からくる粒子径のバラツキが生じ、あるいは構成比ブレの生じた生成物の再生成を起し都合が悪い。

【0004】又、ある粒子径の複合ペロブスカイト化合物粒子を種粒子として予め製造しておき、必要に応じて、該種粒子を成長させて、その粒子径よりも更に大きな粒径の粒子を製造する方法が考えられる。これは種粒子を水等からなる溶媒中に分散させた後、加水分解可能な有機金属化合物を添加することにより、該種粒子よりも大きな粒子に成長させる方法である。しかしながら、該種粒子を水等からなる溶媒中に添加すると、該種粒子は凝集を起し、反応容器壁へ付着又は反応容器下部へ沈降して、該種粒子は全く成長しないのが実状である。

【0005】一方、従来の湿式合成法と類似した方法、即ち、アルカリ、Aを構成するアルカリ土類金属元素の水酸化物及び複合ペロブスカイト化合物の種粒子を全て含有した80～95℃の溶液(A溶液)にBを構成する金属元素のアルコキシドの混合溶液あるいは複合アルコキシド溶液(B溶液)を徐々に添加して反応させた場合は、初期の段階ではB溶液がA溶液の全溶液に対して占める割合が非常に少ないので生成するセラミック原料粉体の濃度が低く、生成した沈澱が不溶性となるまで再溶解析出を繰り返しながら、不溶性沈澱を生成する過程を経て行く。よって、反応が進行するに従って、反応時間と共に反応溶液中の残留イオンが減少して行き、生成した沈澱の再溶解析出の繰り返しが多くなり、生成する沈澱粒子の径が初期の段階よりも大きくなって行く。よって、このような方法では生成する沈澱粒子の粒径において時系列的に変化が起り、粒度分布の狭い原料粉体の製造は不可能である。又、種粒子を強アルカリ性の水溶液中に添加しているため、種粒子自体の強い凝集が起り、種粒子の分散上の問題があり、従来の湿式合成法は好ましい方法とはいえない。

【0006】このような事情に鑑み、本発明は、セラミック原料粉体を生成する際に、反応過程中での生成物の再溶解一再結晶化による生成粒子の粒子径のバラツキがなく、かつ構成比ブレのない微量添加物が均一に分散した生成物を合成する製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、Aを構成する金属元素の水酸化物の溶液、塩基の溶液、Bを構成する金属

元素のアルコキシドあるいは加水分解性有機金属化合物及び種粒子を分散させた反応溶液を定量ポンプで所定比になるように別々に静止型混合攪拌装置に送り込み反応させることにより、種粒子より大きく極めて良く揃った粒径を有し、表面活性が高く、易焼結性の電子セラミックス用原料粉体を安価かつ効率よく製造できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(1)一般式 $ABO_3$  (式中、Aは2価のアルカリ土類金属からなる少なくとも1種類の金属元素、Bは4価の金属元素からなる少なくとも1種類の金属元素である。)で示される複合ペロブスカイト化合物の種粒子を分散させた加温溶液(第一溶液)、Aを構成するアルカリ土類金属の水酸化物の加温溶液(第二溶液)、塩基の加温溶液(第三溶液)、Bを構成する金属元素のアルコキシドまたは加水分解性有機金属化合物の溶液(第四溶液)を一定のモル比で可動部を持たない静止型攪拌混合装置に別々の経路から送り込み、前記の第一、第二、第三及び第四溶液を前記静止型攪拌混合装置に送り込んだ合流点でこれらの溶液の接触と攪拌混合を行い、一般式 $ABO_3$  (式中の各記号は前記と同意義を有する。)で示される複合ペロブスカイト化合物粉体を得ることを特徴とする電子セラミックス原料粉体の製造方法、および(2)前記(1)記載の第一、第二、第三及び第四溶液並びに半導体化に必要な金属元素を含むアルコキシドまたは加水分解性有機金属化合物の溶液(第五溶液)を別々に可動部を持たない静止型混合攪拌装置に送り込み、一次反応を行い複合ペロブスカイト化合物沈澱を生成させ、引き続き、温度係数を改良する金属元素を含むアルコキシド又は加水分解性有機金属化合物の溶液(第六溶液)と一次反応で生成した複合ペロブスカイト化合物沈澱スラリーを別々の経路から後段の静止型混合攪拌装置に送り込み二次反応を行うことを特徴とする電子セラミックス原料粉体の製造方法を提供するものである。

【0009】本発明において、Aで示される2価のアルカリ土類金属としては、例えば、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウムなどが挙げられる。Bで示される4価の金属元素としては、チタン、ジルコニウム、ズズなどが挙げられる。第一溶液は、水あるいはアルコール類を混合した系でかつアルカリを含有させてpHを10以上、好ましくは約14に調整した溶液に、前記複合ペロブスカイト化合物の種粒子を分散させている。アルコール類としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2級ブタノール等の沸点が100℃以下であるアルコール類が好適である。種粒子の濃度は、生成させる複合ペロブスカイト化合物に対して30重量%まで用いることが可能であるが、1重量%～十数重量%程度が好適である。溶液の加温温度は、好ましくは80～95℃である。

【0010】第二溶液は、Aを構成するアルカリ土類金

属の水酸化物の加温溶液である。使用する水酸化物としては、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが挙げられる。水酸化物を、Bを構成する元素のモル数に対して1.00～1.03となるように溶媒に溶解した溶液を用いる。溶媒としては、蒸留水が用いられる。溶液の加温温度は、好ましくは80～95℃である。

【0011】第三溶液は、塩基の加温溶液である。用いる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、有機アミン類等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。該有機アミンとしては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン等の脂肪族アミン；o-、m-またはp-トルイジン、N,N-ジメチルベンジルアミン等の芳香族アミンが代表的なものとして挙げられる。塩基は、Bを構成する元素のモル数に対して1～4倍モル量となるように用いる。溶媒としては、純水あるいは蒸留水が挙げられる。溶液の加温温度は、好ましくは80～95℃である。

【0012】第四溶液は、Bを構成する金属元素のアルコキシド又はBを構成する金属元素を含有する加水分解性有機金属化合物の溶液である。用いるBを構成する金属元素のアルコキシドとしては、例えば、かかる金属元素のメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。また、該アルコキシドは、これらの混合物であってもよく、さらに複合アルコキシドであってもよい。Bを構成する金属元素としてチタンを用いる場合は、チタンアルコキシドとして、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド、チタンエトキシド、ジブトキシ-ジトリエタノールアミンチタン、ジブトキシ(2-ヒドロキシエチルアミノエトキシ)チタン等が挙げられる。また、チタンと複合アルコキシド化を行う金属化合物としては、エステル交換反応を起こし易い酢酸ジルコニール、酢酸ランタン等の酢酸塩を用いる方が有利であるが、アルコリス反応を利用して複合化が可能である金属アルコキシドを用いてもよい。コスト的には酢酸塩を用いた方が有利であるが、これに限定されるわけではない。Bを構成する金属元素を含有する加水分解性有機金属化合物としては、Tiアセチルアセトネート、Zrアセチルアセトネート、Snアセチルアセトネートが挙げられる。これらアルコキシドまたは加水分解性有機金属化合物は、有機溶剤に溶解され、濃度としては0.7～0.8モル/リットルに調整される。溶媒としては、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール、2級ブタノール等の沸点が100℃以下のアルコール類の有機溶剤が適切である。

【0013】第五溶液は、半導体化に必要な金属元素を含むアルコキシド又は加水分解性有機金属化合物の溶液である。半導体化に必要な金属元素は、好ましくは、ニ

オブ、タンタル、ビスマス、アンチモン、イットリウム、トリウム、タングステン等、及びランタン、セリウム等の希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の金属元素である。該アルコキシドとしては、該金属元素のメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。また、該アルコキシドは、これらの混合物であってもよく、さらに複合アルコキシドであってもよい。該加水分解性有機金属化合物としては、前記金属のアセチルアセトネート化合物が挙げられる。これらアルコキシド又は加水分解性有機金属化合物は有機溶剤に溶解され、濃度としては0.05～0.1モル/リットルに調整される。有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール、2級ブタノール等の沸点が100℃以下のアルコール類の有機溶剤が適切である。

【0014】第六溶液は、温度係数を改良する金属元素を含むアルコキシド又は加水分解性有機金属化合物の溶液である。温度係数を改良する金属元素は、好ましくは、マンガン、鉄、銅及びクロムから選ばれる1種以上の金属元素である。該アルコキシドとしては、該金属元素のメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。また、該アルコキシドは、これらの混合物であってもよく、さらに複合アルコキシドであってもよい。該加水分解性有機金属化合物としては、これら元素のアセチルアセトネート化合物が挙げられる。これらアルコキシド又は加水分解性有機金属化合物は有機溶剤に溶解され、濃度としては0.05～0.1モル/リットルに調整される。有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール、2級ブタノール等の沸点が100℃以下のアルコール類の有機溶剤が適切である。

【0015】本発明の一つの態様においては、前記第一、第二、第三および第四溶液を一定のモル比で可動部を持たない静止型攪拌混合装置に別々の経路から送り込み、これら溶液を前記静止型攪拌混合装置に送り込んだ合流点で溶液の接触と攪拌混合を行い、複合ペロブスカイト化合物粉体を製造する。静止型攪拌混合装置に送り込む溶液のモル比は、好ましくは、A:B:塩基=1:1:(1～4)となるようにする。

【0016】以下、本態様を実施するための装置例を図1に基づいて説明する。図1において、1～4はそれぞれ、第一溶液、第二溶液、第三溶液及び第四溶液を蓄えている槽である。各槽にはパイプ5～8が接続されており、定量送液ポンプ9～12により接続されているパイプ13～16から、前記第一溶液～第四溶液を一定のモル比になるように定量的に別々に流体混合器17を介して可動部を持たない静止型混合攪拌装置18に送り込む。この段階で第一～第四溶液が接触反応し、セラミック原料粉体が合成されるが、定量ポンプ9～12によって定量的に反応溶液4種類が送り込まれることによ

て、反応の始めから終わりまで反応界面において反応濃度が一定になっており、生成したセラミック原料粉体沈澱が時系列的に変化することなく、一定量ずつ生成されていくので、初期に生成したセラミック原料粉体と後の段階で生成したセラミック原料粉体との間に粉体特性の差が見られない。よって、安定したセラミック原料粉体沈澱の製造が可能となる。得られた生成物はパイプ（19）により生成物貯蔵槽（20）に送られる。

【0017】好ましくは、たとえば捻り羽根を固定して混合流体を2分割する手段を静止型混合攪拌装置内にn10段設置する。この場合、生成したセラミックス原料粉体沈澱スラリーは2nに分割され混合攪拌される。例えば、27段の捻り羽根を有する静止型混合攪拌装置であれば $2^{27}=1.3 \times 10^8$ 個に分割を行い、均一混合攪拌が可能となる。

【0018】また、本発明のもう一つの態様においては、前記（1）記載の第一、第二、第三及び第四溶液並びに第五溶液を別々に可動部を持たない静止型混合攪拌装置に送り込み、一次反応を行い複合ペロブスカイト化合物沈澱を生成させ、引き続き、第六溶液と一次反応で20生成した複合ペロブスカイト化合物沈澱スラリーを別々の経路から後段の静止型混合攪拌装置に送り込み二次反応を行わせて、電子セラミックス原料粉体を製造する。この製造は、例えば図2に示すような、前記と同様の静止型混合攪拌装置を有する装置を使用して行うことができる。図2の装置には、第一溶液、第二溶液、第三溶液及、第四溶液、第五溶液及び第六溶液を蓄えている槽（それぞれ、1'、2'、3'、4'、26及び30）が設置されている。各槽にはパイプ（5'～8'、27及び21）が接続されている。第一～第五溶液は定量送液ポンプ（9'～12'及び28）により、接続されているパイプ（13'～16'及び29）から、各溶液成分が一定のモル比になるように定量的に別々に流体混合器（17'）を介して可動部を持たない静止型混合攪拌装置（18'）に送り込む。得られたスラリーをパイプ（1 \*

\*9'）により流体混合器（23）を介して可動部を持たない静止型混合攪拌装置（24）に送り込む。一方、第六溶液は前記各溶液とは別に、定量送液ポンプ（22）により、接続されているパイプ（21）から定量的に流体混合器（23）を介して可動部を持たない静止型混合攪拌装置（24）に送り込む。得られた生成物はパイプ（25）により生成物貯蔵槽（20'）に送られる。本装置では、前工程で生成した沈澱を用いて引き続いて別沈澱を合成できるので、均一に混合分散することが可能となり、従来の方法よりも安定したセラミック原料粉体を製造することが可能となる。

【0019】

【実施例】以下、参考例、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

参考例1

種粒子の製造

Aを構成する金属元素及び水酸化ナトリウムを表1に従って正確に秤量し、90℃に加温した純水1000ccに溶解してA溶液を調製する。表1に従い、Bを構成する金属元素イソプロポキシドを正確に秤量して、予めイソプロパノール（以下、IPAと略称することがある。）を入れてある容器に移し、更にIPAを追加して全量を1000ccとし、B溶液を調製する。A溶液及びB溶液を各々定量送液ポンプを用いて300cc/minの速度で捻り羽根10段を有する静止型混合攪拌装置に送り込み反応を行い、種粒子用ペロブスカイト化合物を生成させた。反応液を90℃に保ち、静止型混合攪拌装置通過させながら熟成を3時間行う。熟成後、化合物沈澱を回収し、水洗でNa<sup>+</sup>を除去して種粒子を得る。Na<sup>+</sup>を除去した種粒子をアンモニアを用いてpHを9に調整した有機溶媒中に分散させて第一溶液とする。種粒子濃度は使用目的に合った濃度に合わせてその都度調整を行う。

【0020】

【表1】

種粒子合成のための調合比率

種粒子の種類	Ba	Sr	Ti	Zr	NaOH
B T粒子	1.00	0.00	1.00	0.00	4.00
B S T粒子	0.70	0.30	1.00	0.00	4.00
B T Z粒子	1.00	0.00	0.90	0.10	4.00

表中の数字はモル比である。

【0021】実施例1～4

表2に従って、各溶液を調製した。Aを構成するアルカリ土類金属元素の水酸化物を正確に秤量し、90℃に加温した純水1000ccに溶解して第二溶液を調製した。Bを構成する金属元素のアルコキシドを正確に秤量し、予めIPAを入れてある容器に移し、更にIPAを加え

て容量を1000ccとして第四溶液を調製した。水酸化ナトリウムを90℃に加温した純水1000ccに溶解して第三溶液を調製した。調製した第一～第四溶液を定量ポンプを用いて各々250ccの送液速度で10段の捻り羽根を有する静止型混合攪拌装置に送り込み反応させ、目的とするペロブスカイト化合物沈澱を合成した。生成

した化合物沈澱を回収し、水洗で $\text{Na}^+$ の除去を行った。 \* 【0022】  
 洗浄済み沈澱をエキネンを用いて沈澱化合物粉体の脱水 【表2】  
 処理を行い、60℃で乾燥して原料粉体を得た。 \*

### 実験調査仕様

実施例番号	1	2	3	4
水酸化バリウム	0.2 mol	0.14mol	0.02mol	0.20mol
水酸化ストロンチウム	0.00	0.06	0.00	0.00
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	0.20	0.20	0.18	0.20
$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	0.00	0.00	0.02	0.00
水酸化ナトリウム	32 gr	32 gr	32 gr	32 gr
種粒子濃度	5.0%	5.0%	5.0%	なし

#### 【0023】比較例1

実施例4と同組成で塩化バリウムに炭酸アンモニウムを滴下し、pHを9～9.5に調整して炭酸バリウムの沈澱を合成した。又、四塩化チタン水溶液に $\text{H}_2\text{O}_2$ 、アニモニア水を滴下してpHを9～9.5に調整して、チタン化合物の沈澱を得た。各々の沈澱を混合して濾過脱水による水洗を行い、乾燥して1000℃で仮焼して $\text{BaTiO}_3$ 粉体を得た。この比較例は、従来の湿式合成法との均一性を比較するために実施したものである。

【0024】(合成粉体の分析結果) 実施例1～4及び※ 【表3】  
 合成粉体の評価結果

EXP. NO	XRD分析結果	SS ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )	SS径 ( $\mu\text{m}$ )	TEM径 ( $\mu\text{m}$ )	標準偏差 (3 $\sigma$ )
1	$\text{A}^\circ\text{D}7^\circ\text{スカット}$	6.67	0.15	0.13	0.03
2	$\text{A}^\circ\text{D}7^\circ\text{スカット}$	6.67	0.15	0.14	0.02
3	$\text{A}^\circ\text{D}7^\circ\text{スカット}$	8.33	0.12	0.12	0.03
4	$\text{A}^\circ\text{D}7^\circ\text{スカット}$	14.3	0.07	0.06	0.01
比較例	$\text{A}^\circ\text{D}7^\circ\text{スカット}$	—	—	—	—
種粒子 BT粒子	$\text{A}^\circ\text{D}7^\circ\text{スカット}$	16.7	0.06	0.07	0.01

【0026】表3の結果を見てわかるように、種粒子を含有させないで合成した粉体(実施例4)の粉体粒径は種粒子の粒径と同じであるのに対して、種粒子を含有させて合成した粉体は種粒子の粒径の2から3倍の粉体が合成されているのが確認できた。この結果からも明らかに、種粒子の上に新たな合成粉体が析出して元の粒子の粒子径よりも大きな粒子を製造させるのに有効な方

20 ※比較例で得られた粉体のXRD分析を実施し、その結果を表3に示す。又、比較例及び実施例2で得られた粉体については、透過分析電子顕微鏡を使用して1 $\mu\text{m}$ スポット径で10点ランダムにモル比分析を実施した。その結果を表4及び5に示す。更に、実施例1～4について比表面積(SS)の測定を行い、これより計算した粒子径及びTEM写真より求めた平均粒子径及び標準偏差(3シグマ)の結果についても表3に示す。

#### 【0025】

【表3】

法であることが明白となった。又、SSより計算した粒径とTEM観察より得られた粒子径とも一致している。更に3シグマも小さいことから粒径の分布巾が狭いことを示している。さらに、表4、5のモル比分析結果を見てわかるように、従来の方法で得られた粉体は各分析地点におけるモル比ズレが大きいのに対して、本発明の方法で得られた粉体は粒子1個1個が理論値に近いセラミ



ック原料粉体が得られており、本発明の優位性がはっきりと見られる。 \* 【0027】

\* 【表4】  
本発明による粉体のモル比分析結果

分析地点	Ba	Sr	Ti
1	0.700	0.299	1.001
2	0.698	0.300	0.998
3	0.706	0.294	1.000
4	0.695	0.305	1.000
5	0.700	0.297	0.997
6	0.699	0.297	1.004
7	0.694	0.305	0.999
8	0.704	0.299	1.003
9	0.694	0.301	0.995
10	0.708	0.295	1.003
理論値	0.700	0.300	1.000

【0028】

【表5】  
従来の方法で得られた粉体のモル比分析結果

分析地点	Ba	Ti
1	0.00	2.00
2	1.45	0.55
3	1.40	0.60
4	0.80	1.20
5	0.60	1.40
6	1.30	0.70
7	1.10	0.90
8	0.90	1.10
9	0.85	1.15
10	1.25	0.75
理論値	1.00	1.00

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、充分に分散した種粒子表面上に新たに複合ペロブスカイトを生成させて、種粒子よりも粒径が大きく、かつ単分散に近い複合ペロブスカイト化合物沈澱を生成させることができ、従来の問題点を解決することができる。更に、本発明においては静止混合攪拌装置、特に捻り羽根を数段設置した静止攪拌混合装置を用いることにより、混合攪拌効率が従来に比べて大巾に向上し、均一分散が可能となった。また、静

止型混合攪拌装置は、従来の攪拌方式による反応装置に比べて非常に小型であり、リアクターのスペースが少なくすむ。複数反応も静止混合攪拌装置を連結するだけで連続的に行える。以上の説明から明らかなように、本発明によれば、種粒子より大きく極めて良く揃った粒径を有し、表面活性が高く易焼結性の電子セラミックス用原料粉体を安価かつ効率よく製造する方法が提供される。

50 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第一の態様に用いることができる装置の説明図である。

【図2】 本発明の第二の態様に用いることができる装置の説明図である。

【符号の説明】

1～4、1'～4' 第一溶液、第二溶液、第三溶液及び第四溶液の貯蔵槽

5～8、5'～8' パイプ

9～12、9'～12' 定量送液ポンプ

13～16、13'～16' パイプ

17、17' 流体混合器

18、18' 静止型混合攪拌装置

19、19' パイプ

20、20' 生成物の貯蔵槽

21 パイプ

22 定量送液ポンプ

23 流体混合器

24 静止型混合攪拌装置

25 パイプ

26 第五溶液の貯蔵槽

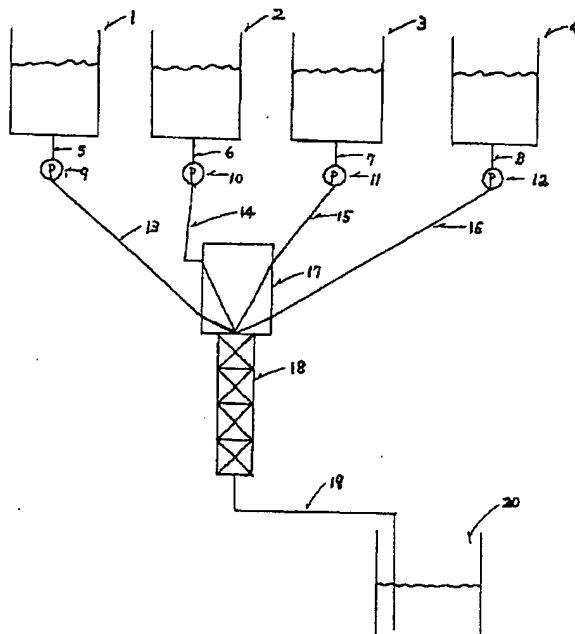
27 パイプ

10 28 定量送液ポンプ

29 パイプ

30 第六溶液の貯蔵槽

【図1】



【図2】

